

Requested document: [JP52128524 click here to view the pdf document](#)

Intercalated transition metal phosphorus trisulfides

Patent Number: ☐ [US4049879](#)
Publication date: 1977-09-20
Inventor(s): THOMPSON ARTHUR H; WHITTINGHAM M STANLEY
Applicant(s): EXXON RESEARCH ENGINEERING CO
Requested Patent: ☐ [JP52128524](#)
Application Number: US19760677889 19760419
Priority Number (s): US19760677889 19760419
IPC Classification: H01M10/00
EC Classification: [H01M4/58B](#), [H01M10/36](#)
Equivalents: ☐ [BE853701](#), [CA1098282](#), ☐ [DE2716661](#), ☐ [FR2349219](#), ☐ [GB1560341](#),
☐ [GB1560879](#), [JP1398028C](#), [JP62003547B](#)

Abstract

A new composition of matter corresponds to the formula $A_xM(PS_3)_y$ wherein A is at least one Group Ia metal, x is a numerical value greater than zero but equal to or less than 6 divided by the valency of the element, M is at least one transition metal selected from the group consisting of nickel or iron, P is phosphorus, S is sulfur and y is a numerical value between about 0.9 and 1.0. These materials are useful as cathode materials in electrochemical cells and as thermal collectors from solar radiation.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭52—128524

①Int. Cl.²
H 01 M 4/58

識別記号

②日本分類
57 A 0
57 A 0
57 B 0

庁内整理番号
6722—51
7239—51
7452—51

③公開 昭和52年(1977)10月28日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 8 頁)

④挿入された遷移金属三硫化燐

①特 願 昭52—39920

②出 願 昭52(1977)4月7日

優先権主張 ③1976年4月19日③アメリカ国
③677889

②発 明 者 アーサー・エイチ・トムプソン
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州ニュープロヴィデンス・ブ
リンストン・ドライブ14
同 エム・スタンリー・ホワイティ

ンガム

アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州フアンウッド・アーレン・
コート32

⑦出 願 人 エクソン・リサーチ・アンド・
エン지니어リング・カンパニー
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州リンデン・リンデン・アベ
ニュー1900番

④代 理 人 弁理士 中村稔 外 4 名

明 細 書

1. 発明の名称 挿入された遷移金属三硫化燐

2. 特許請求の範囲

- (1) 充電状態における電気化学電池において、本質的にアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム及び亜鉛及びそれらの組合せからなる群から選ばれた陽極活性物質からなる陽極、本質的に式 $M(PS_3)_y$ (但し M は鉄及びニッケルからなる群から選ばれた少くとも一つの遷移金属であり、y は約 0.9 ~ 1.0 の数値である) に対応する遷移金属三硫化燐からなる陰極、及び陽極及び陰極に不活性であり陽極活性物質のイオンを一方の電極から他方の電極に通過させる電解質からなることを特徴とする電気化学電池。
- (2) 陽極活性物質がリチウム、ナトリウム及びカリウムから選ばれる特許請求の範囲第(1)項に記載の電気化学電池。
- (3) 電解質が少くとも一つの有機エーテル中の過塩素酸リチウムからなり、陽極活性物質がリチ

ウムを含有する特許請求の範囲第(2)項に記載の電気化学電池。

- (4) エーテルがテトラヒドロフラン及びジメトキシエタンの溶液であり、陰極がニッケル三硫化燐である特許請求の範囲第(3)項に記載の電気化学電池。
- (5) 陽極物質がリチウムを含有し、電解質が少くとも一つの酸解塩を含有する特許請求の範囲第(2)項に記載の電気化学電池。
- (6) 陽極物質がナトリウムを含有し、電解質が少くとも一つの酸解塩を含有する特許請求の範囲第(2)項に記載の電気化学電池。
- (7) 陽極活性物質がナトリウムを含有し、電解質がナトリウムβアルミナの形である特許請求の範囲第(3)項に記載の電気化学電池。
- (8) 放電状態における電気化学二次電池において、本質的にアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム及び亜鉛及びそれらの組合せからなる群から選ばれた陽極活性物質からなる陽極、本質的に式 $A_x M(PS_3)_y$ (但し A は少

くとも一つの1a族金属であり、xはAの原子価によつて割られた0よりも大きく6までおよび6を含む数値であり、Mは鉄及びニッケルからなる群から選ばれた少くとも一つの遷移金属であり、またyは約0.9~1.0の数値である)に対応する非化学量論的な遷位金属三硫化物からなる陰極、及び陽極及び陰極に不活性であり、陽極活性物質のイオンを一方の電極から他方の電極に通過させる電解質からなることを特徴とする電気化学電池。

(9) 陽極活性物質がリチウム、ナトリウム及びカリウムから選ばれる特許請求の範囲第(8)項に記載の電気化学電池。

(10) 電解質がテトラヒドロフラン及びジメトキシエタンの溶液中の過塩素酸リチウムからなり、陰極がニッケル三硫化物である特許請求の範囲第(8)項に記載の電気化学電池。

(11) 陽極物質がナトリウムを含有し、電解質がナトリウムアルミナの形である特許請求の範囲第(8)項に記載の電気化学電池。

る。

包装された電力(packaged power)に対する多くの可能な用途は現存する電気化学電池の容量を超過し、且つ近年にはエネルギー密度の高い電気化学電池を開発するために多大の努力が指向されている。理想的な電気化学電池は高度に電気陽性なアルカリ金属特にリチウム及び高度に電気陰性なハロゲン化合物特にフッ素の間の電気化学電位差を充分に利用し得るものの一つである筈である。アルカリ金属及びハロゲン化合物の両者の反応性はこれらの物質の電気化学電池における使用を極めて困難にする。これらの問題はアルカリ金属陽極と共に使用され得る陰極活性物質を選択及び製造することに多くの注目が集まる原因となつた。

例えば挿入され得るグラフアイト及びフッ素の化合物を陰極活性物質として使用すること及びリチウム金属またはその合金を陽極活性物質として使用することが示唆されている(米国特許第3,514,337号明細書参照)。このようなバッテリーは比較的の高いエネルギー密度を有するが、再充

02 式 $A_xM(PS_3)_y$ (但しAは1a族金属、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれた少くとも一つの元素であり、xは該元素の原子価によつて割られた0よりも大きく6までおよび6を含む数値であり、Mはニッケルまたは鉄からなる群から選ばれた少くとも一つの遷位金属であり、Pは硫であり、Sは硫黄であり、またyは約0.9~1.0の数値である)に対応することを特徴とする組成物。

03 Aが少くとも一つの1a族の金属である特許請求の範囲第02項に記載の組成物。

04 Aがリチウムであり、xが0より大きく4に等しいかまたはそれより小さい数値である特許請求の範囲第02項に記載の組成物。

05 Aがナトリウムであり、xが0より大きく3に等しいかまたはそれより小さい数値である特許請求の範囲第02項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規組成物及び陰極活性物質として該組成物を含有する放電された電気化学電池に関する

電され得ないという重大な欠点を有する、即ちこれらは一次電池であるが二次電池ではない。多層構造を有する遷移金属のジカルコゲン化合物を陰極活性物質として使用することもまた示唆されている。陰極活性物質として遷移金属のジカルコゲン化合物を使用する時には陽極活性物質のイオンはバッテリーの放電の際に遷移金属ジカルコゲン化合物の層構造の間に入る。陽極活性物質のイオンは電流を逆流させることによつて陰極物質の層間から取り出され得る、即ちバッテリーは再充電される。遷移金属ジカルコゲン化合物の中では二硫化チタンが陰極活性物質として最も有用であることが知られている。陰極活性物質として二硫化チタンを使用することに関連する問題の一つは価格であり、チタンは本来単独でも極めて高価であるのにチタンから二硫化チタンに加工することは更に価格を増大させる。

要約すれば、本発明は式 $A_xM(PS_3)_y$ (但しAは1a族金属の少くとも一つであり、xは該元素の原子価で割られた0よりも大きく約6に等しい

かまたはそれよりも小さい数値であり、Mはニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少くとも一つの遷移金属であり、Pは磷であり、Sは硫黄であり、またyは約0.9～1.0の数値である)に対応する新規な組成物に関する。これらの物質は放電状態における電気化学二次電池の製造における陽極活性物質として、また太陽放射の熱収集器として有用である。

前記のように、該組成物は放電された電気化学二次電池の製造において使用され得る。放電状態におけるこのような高エネルギー密度を有する電気化学電池は本質的にIa族金属、マグネシウム、カルシウム、亜鉛及びアルミニウムからなる群から選ばれた少くとも一つの元素の陽極活性物質からなる陽極、その陽極活性物質として式

$A_x M (PS_3)_y$ (但しAはIa族金属の少くとも一つであり、xは該元素の原子価で割られた0よりも大きく約6に等しいかまたはそれよりも小さい数値であり、Mは鉄及びニッケルからなる群から選ばれた少くとも一つの遷移金属であり、またy

は約0.9～1.0の数値である)に対応する少くとも一つの非化学量論的な遷移金属三硫化物を含む陰極及びその中を陽極活性物質のイオンまたは他の電流キャリアーが一方の電極から他方の電極へ移動し得る媒体の電解質からなる。充電状態においては、この電気化学電池は上記のような陽極活性物質及び電解質並びに式 $M (PS_3)_y$ (但しMはニッケル及び鉄からなる群から選ばれた少くとも一つの遷移金属であり、Pは磷であり、Sは硫黄であり、またyは約0.9～1.0の数値である)に対応する陰極活性物質からなる。

“群”という術語は一つまたはそれ以上の元素に適用される時にはランゲ(Lange)氏著の化学便覧(Handbook of chemistry)(第7版)の内側カバーに記載の元素の周期律表の特定の族をいう。

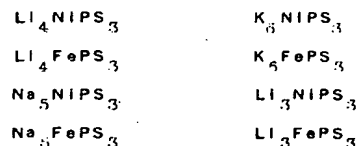
本発明は式 $A_x M (PS_3)_y$ (但しAはIa族金属の少くとも一つであり、xは該元素の原子価で割られた0よりも大きく約6に等しいかまたはそれよりも小さい数値であり、Mはニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少くとも一つの遷移金属

であり、Pは磷であり、Sは硫黄であり、またyは約0.9～1.0の数値である)に対応する新規な組成物に関する。本発明の組成物は非化学量論的な遷移金属三硫化物である。ニッケル及び(または)鉄三硫化物は層状構造を有しその中では繰返し層は比較的弱いファンデルワール(van der waal)力によつて互に他と結合されており、また各層は互に他から遷移金属及び磷の原子の組合せの平面によつて分離された硫黄原子の二平面からなる。本発明の非化学量論的化合物は遷移金属三硫化物とルイス塩基例えばIa族金属とを反応させることによつてつくられる。例えばニッケル三硫化物は室温でヘキサソラン中n-ブチルリチウムが溶かされた溶液によつて反応され得る。いかなる理論にも束縛されることを望まないが、ルイス塩基は三硫化物の層状構造の層間に入ることによつて三硫化物と結合すると信ぜられる。

一般に本発明の化合物は挿入された遷移金属三硫化物であると考えられ得るものであり、化合物の各分子中に含まれる挿入された種即ちルイス塩

基の原子の数は0から6以下の間に変動する。或る性質例えば太陽エネルギーの熱的吸収は三硫化物によつて適応される挿入された原子数が0から最大の原子数に増加するに従つて連続的に変化する。

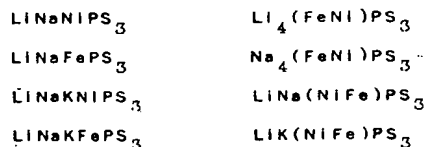
本発明による化合物の個々の例は次のようである。



本発明による化合物の上記の例においてIa族金属の数は整数として示されるが当業者は挿入された化合物に化学量論的である必要のないこと及び挿入された種は本明細書に記載されている許容限度の全範囲以上に存在し得ることを認める筈である。

上記の非化学量論的化合物の例はそれらが同じIa族金属及び遷移金属を含む限り均一であつた。

しかし非化学量論的化合物は一つまたはそれ以上のⅠa族元素及び(または)一つまたはそれ以上の遷移金属を含み得るようにも企図される。即ち次の化合物もまた本発明の範囲内の化合物の例である。



前記のように、非化学量論的遷移金属三硫化物陰極活性物質として有用であり、放電された状態における電気化学二次電池の製造に使用される。本発明によるこのような電気化学電池には、陰極活性物質を含む陽極、陰極活性物質として少なくとも一つの本発明による非化学量論的遷移金属三硫化物を有する陰極及び陽極活性物質のイオン塩または他の電流輸送イオンからなる電解質が含まれる。有用な陽極活性物質は当業に公知であり、アルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、アル

モルのリチウムが適応しているので陰極活性物質として特に有利であることがわかった。1モルまたはそれ以上のリチウムイオンまたは他のアルカリ金属イオンと反応するニッケル及び鉄三硫化物1モルの能力はこの特徴が陰極活性物質の容量の尺度であり、かつ陰極容量の増加は電池の全エネルギー密度を増加させるので重要な特性である。本発明の陰極活性物質は高容量を有するのみでなく、放電特性も極めて有利でありその放電曲線は図面中及び例Ⅱ中に示されるように比較的に平らである。

陰極活性物質としてそれらを有用にする挿入された遷移金属三硫化物の他の性質はそれらの電気導電率である。それらの導電率は金属の導体例えば銅、アルミニウムまたはステンレス鋼には及ばないが遷移金属トリカルコゲン化合物は充分な導電率を示し、他の導電性希釈剤例えば炭素を使用する必要はない。

挿入された遷移金属三硫化物の陰極は公知技術によつて製造され得る。該化合物は所望の陰極の

ミニウム、亜鉛及びこれらの組合せを含む。特に有用な陰極活性物質は約30〜66重量%のリチウムを含むリチウム-アルミニウム合金である。陽極は周知されている方法によつて製造され得る。例えばあらかじめ合金にされたリチウムアルミニウム粉末を適当なダイス型に詰めることができる。好適には、あらかじめ合金にされた粉末を大体化学的に不活性であるが導電性の金属に詰められ、このものは使用時に集電性を改修しかつ構造的に完全な陽極を提供する。

NIPS_3 及び FePS_3 のⅠa族金属化合物のみが陰極活性を示すことが見出されている。この陰極活性物質は層構造を有し、式 $\text{A}_x\text{M}(\text{PS}_3)_y$ (但しAはⅠa族金属の少なくとも一つであり、xは該元素の原子価で割られた0よりも大きく約6に等しいかまたはそれよりも小さい数値であり、Mはニッケル及び(または)鉄であり、yは約0.9〜1.0の間の数値である)に対応する非化学量論的遷移金属三硫化物である。挿入されたニッケル三硫化物(例えば Li_4NIPS_3)は三硫化物の各モル中に4

形に熱圧縮され得る。陰極の他の製造法は1〜20重量%のテフロン粉末と陰極活性物質とを混合してから膨脹された金属格子に圧縮する方法である。

前記の電解質は陽極及び陰極の両者に不活性であり陰極活性物質のイオンを通過させる媒体である。この媒体は固体、液体、水性または非水性及び(または)融解塩であり得る。それは生じた混合物が陽極及び陰極の両者に不活性であり、かつ陰極活性物質のイオンをなお溶解し移動を許し得る限り二つまたはそれ以上の物質の混合物であり得る。このような媒体の例にはナトリウムβアルミナ、固体ヨウ化リチウム、融解ハロゲン化アルカリ金属(単独、複合またはⅠa族またはアルミニウムのハロゲン化合物と混合されて)、極性溶剤に溶解された陽極活性物質のイオン性塩及びそれらの組成物が含まれる。イオン性塩は少なくとも約0.1モル好適には少なくとも約1モルの量で電解質中に存在すべきである。特に有利な電解質は、有機エーテル例えばジメトキシエタン、テトラヒドロ

フラン及びジオキソラン中に溶解された過塩素酸リチウム、融解物を含む塩化リチウム及び(または)塩化カリウム、陽極がリチウムを含有する場合に塩化リチウムアルミニウム、及び陽極がナトリウムを含有する場合に単独にかまたは組成物におけるナトリウムβアルミナ及びハロゲン化ナトリウムアルミニウムである。

電気化学電池は充電または放電状態において製造され得る。上記のようにして製造された陰極は陽極活性物質がリチウムまたはその合金であるべきならばn-ブチルリチウムと反応させて放電状態であるリチウム化陰極になし得る。陽極は陰極から離して置かれこれに電解質が加えられる。組立てられた後に電気化学電池は周知の方法によつて充電されることによつて使用され得る状態になる。別法として電気化学電池は未反応の状態の遷移金属三カルコゲン化物の陰極、本質的に陽極活性物質またはそれらの合金からなる陽極及び密封容器中の電解質を組立てることによつて充電状態に製造され得る。陽極が反応性の金属例えばリチ

ウムであるような場合には周囲条件下に反応性の高い金属を扱う際に生ずる災害を最小限におさえるために、放電状態に電気化学電池を製造することが有利である。

当業者は本発明を更によく理解してもらうために以下の実施例によつて説明する。

実施例1

化学量論量の元素を反応促進量のヨウ素と共に石英管に加えることによつて鉄三硫化物、ニッケル三硫化物及びマンガン三硫化物の試料を製造した。この管を真空にし、密封し700℃に10日加熱した。長さ約1cmの板状単結晶を針金の電極と接触させてから、リチウムヘキサフルオロホスフェートで飽和されたプロピレンカーボネートの電解質中に浸漬した。金属リチウム陽極によつてこの電気化学電池は完成した。

鉄三硫化物陰極を有する電気化学電池は2.7VのEMFを有し、300μAまでの電流で放電された。

ニッケル三硫化物陰極を有する電池は3.1Vの

最初のEMFを有し250μAまでの電流で放電された。ニッケル三硫化物の1モル当り約1.3モルのリチウムが1.38Vの停止電圧までに消費された、即ち放電反応の間に式 $Li_{1.3}NiPS_3$ に対応する化合物が陰極において電気化学的につくられた。

マンガン三硫化物陰極を有する電池は2.48Vの最初のEMFを有し、僅か10μAの電流で放電させる場合でさえも激しい成膜作用を示すので無視され得る程度にしか利用されない。前記の例はすべての遷移金属三硫化物が挿入され得るかまたは陰極活性物質として有用であることはないことを示す。

実施例2

本例は挿入されたニッケル三硫化物化合物の製造を示す。実施例1記載のように製造された0.12gの量のニッケル三硫化物を2mlの、市販の、n-ヘキサン中1.57モルのn-ブチルリチウム液であるn-ブチルリチウムが入っている反応容器の中に入れ、これにn-ヘキサンを加えて容量を

10mlにした。これを6日間反応させた。反応した三硫化物を溶液から分離し35mlの0.1N塩酸を溶液に加えた。この塩酸溶液の逆滴定には31.4mlの0.1N水酸化ナトリウムを要した。即ち4.28モルのn-ブチルリチウムがニッケル三硫化物の各モルと反応したことになる。

類似の方法で0.100gのニッケル三硫化物を0.325モル濃度の溶液の形におけるナトリウムナフタライドの10mlと6日間反応させた。固体の反応生成物を溶液から分離したのちに、この溶液を塩酸で処理し、水酸化ナトリウムで逆滴定すると4.9モルのナトリウムナフタライドが三硫化物の各モルと反応したことが測定された。

上記の方法でカリウムナフタライドとニッケル三硫化物とを反応させた。この試験は5.5モルのカリウムナフタライドが三硫化物の各モルと反応したことを示した。

実施例3

0.4298gの量のマンガン三硫化物と3.5モル濃度のn-ブチルリチウムの溶液の2.4mlに1mlの

ヘキサンを加えたものとを12日間反応させた。それぞれ0.3174g及び0.3081gの量のニッケル三硫化物及び鉄三硫化物と同じ格数の1.7mlとを同じ時間反応させた。生じた溶液の逆滴定はマンガン化合物の各モルは0.005モル以下のn-ブチルリチウムとしか反応しないのに、1.49及び1.50モルのn-ブチルリチウムが夫々ニッケル及び鉄の化合物と反応したことを示した。本例は挿入されたニッケル及び鉄三硫化物は陰極性を有するが、対応するマンガン化合物は有しないことを示す。

実施例4

3.15gのニッケル、1.66gの炭、5.17gの硫黄及び0.35gのヨウ素を石英管の中に加えてから真空にし、管を密封し、その管を徐々に加熱し700℃に2週間保つことによりニッケル三硫化物を製造した。X線分析によつてニッケル三硫化物の生成を確認した。このニッケル三硫化物に10重量%のポリフルオールエチレン粉末を混合し、得られた混合物を熱時に圧縮成形して膨脹ニッケル

ルゲ-溶度は活性物質の1kg当り約1KW時である。

実施例5

実施例4に記載のようにして製造されたニッケル三硫化物を10重量%のポリフルオールエチレン粉末と混合し、得られた混合物を熱圧縮成形して膨脹ステンレス鋼格子にした。陰極として使用されるべくかつ90mgの三硫化物を含有し 2cm^2 の表面積を有するこれらの格子の一つをジオキソラン中に溶解された2.5モル濃度の過塩素酸リチウム電解質中に浸漬し、リチウム金属で取りかこんで陽極として役立たせた。この電池は2.5Vの最初の電圧を有し1mAの電流で放電した。電池の電位は最初の放電の間は1.8Vに一定にとどまりニッケル三硫化物の1モル当り1.5モルのリチウムを消費し次に NIPS_3 の1モル当り総計4.5モルのリチウムが消費する、即ち電気化学的に $\text{Li}_{4.5}\text{NIPS}_3$ が生成するまで1.5Vに低降した。

放電された電池を次に1mAで NIPS_3 の1モル当り1モルのリチウムが充電される、即ちリチウ

ル格子にした。73mgの三硫化物を含有し 2cm^2 の表面積を有するこれらの格子の一つをテトラヒドロフラン及びジメトキシエタンの70:30混合物中に溶解された過塩素酸リチウムの電解質中に浸漬して陰極として役立たせ、浸漬された陰極の周囲をリチウム陽極で取りかこんで電池を完成させた。この電池は2.4Vの最初の電圧を有し4mAの電流で放電された。電池の電位は放電の間1.8Vに全く一定にとどまり、ニッケル三硫化物の1モル当り3.6モル以上のリチウムが放電の間に消費された、即ち $\text{Li}_{3.6}\text{NIPS}_3$ が電気化学的に生成した。この放電曲線を添付の図面中に示す。

放電された電池は次に4mAの電流によつて同じクーロン数が通過するまで充電され、この時点で充電電圧は2.7Vに上昇した。充電された電池を次に約50%容量まで放電し、その時点で電池を18分間逆に充電してから18分間4mAで放電した。電解質が少なくなつて電池が駄目になるまでこのような循環が50回繰返された。

4電子放電反応を仮定して電池の理論的なエネ

ム陽極上に再生するまで充電した。

実施例6

実施例4に記載のようにして製造されたニッケル三硫化物を等重量のグラフアイトと混合し、導電希釈剤として役立たせた。次にこの混合物を更に10重量%のポリフルオールエチレン粉末と混合し、得られた混合物を熱プレス成形して膨脹ステンレス鋼格子にした。陰極として使用されるべくかつ15.9mgの三硫化物を含有し約 1cm^2 の表面積を有するこれらの格子の一つをジオキソラン中に2.5モル濃度に溶解された過塩素酸リチウム電解質中に浸漬し、リチウム金属で取りかこんで陽極として役立たせた。この電池は2.5Vの最初の電圧を有し1mAの電流で反復放電及び充電をした。各循環において陰極は容量の33%即ち $\text{Li}_{1.5}\text{NIPS}_3$ の組成まで放電した。このような循環は20回繰返された。

実施例7

実施例1に記載のようにして製造された鉄三硫化物及びニッケル三硫化物をおのれの等重量のグ

ラファイトと混合し導電性希釈剤として役立たせた。次にこれらの混合物を更に10重量%のポリフルオールエチレン粉末と混合し、得られた混合物を熱圧造形して膨脹ステンレス鋼の格子とした。次にこれらの格子をn-ブチルリチウムで6日間実施例2に記載のように処理した。次にこの格子をn-ブチルリチウムから分離した。陰極として使用されるべくかつ0.0175gのリチウム化 NIPS_3 を含み約 1 cm^2 の表面積を有するこれらの格子の一つをジオキソラン中に2.5モル濃度に溶解された過塩素酸リチウム電解質中に浸漬しリチウム金属箔によつて取かこみ陽極として役立たせた。この電池は1.5Vの最初の電圧を有し NIPS_3 の1モル当り1.5モルのリチウムがリチウム陽極上に析出するまで1mAの電流で充電された。次にこの電池を1mAの電流を用い各充放電に1.5モルのリチウムを通過させ50回の循環が完了するまで充放電を繰返した。

0.0141gのリチウム化 FePS_3 を含有する第二の格子を電解質中に浸漬し本例中の NIPS_3 陰極と

類似の方法でリチウム金属によつて取かこんだ。この電池は又1.5Vの最初の電圧を有し FePS_3 の1モル当り1.5モルのリチウムの濃さまで20回充放電を繰返した。

実施例8

MPS_3 (但しMはNi またはFe である) のリチウム化生成物は太陽放射の熱収集器として有用であり得る。一例として NIPS_3 及び Li_4NIPS_3 を平らな黒色塗料及び粉末グラフアイトと比較した。試験においては標準(塗料またはグラフアイト)を熱電対の一方の接統と熱的に接触させ、試料(Li_4NIPS_3 または NIPS_3)を他方の接統と熱的に接触させた。次に試料及び標準を白熱電球によつて均一に照射し、温度の変化を監視した。各場合に試料は標準より高温度になつた。 NIPS_3 の温度はグラフアイト標準より18%高くなり塗料標準より35%高くなつた。 Li_4NIPS_3 の温度はグラフアイト標準より41%高くなり黒色塗料標準より56%高くなつた。これらの数字は NIPS_3 及び Li_4NIPS_3 の両者が可視放射の良好な吸収体であ

ることを示す。特に Li_4NIPS_3 はすぐれた吸収体である。

本発明を好適な具体例によつて説明したが、当業者には容易に理解されるように本発明の範囲から逸脱することなく修正及び変更が行なわれ得るものと理解されるべきである。例えば組成物はアルミニウム、カルシウム、マグネシウムおよび亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を1a族金属の全部または一部と置きかえることによつて修正され得る。すなわち本発明による組成物は $\text{A}_x\text{M}(\text{PS}_3)_y$ (但しAは1a族金属、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、xはAの原子価によつて割られた0よりも大きく6に等しいかそれよりも小さい数値であり、Mはニッケル及び(または)鉄であり、Pは磷であり、Sは硫黄であり、またyは約0.7~1の数値である)のように表わされ得る。これらすべての物質は可視放射の良好な吸収体である特徴を有する。このような変更及び修正は本発明の範囲内である。

4 図面の簡単な説明

添付の図面は本発明によるニッケル三硫化磷陰極活性物質を使用する電池に対する電池の電位と容量利用とのグラフであり、縦軸は電池の電圧(V)、横軸は電子/ NIPS_3 を示す。

特開昭52-128524(8)

